

分类号_____ 密级_____
UDC_____ 编号 B978004418

中国科学院
博士学位研究生学位论文

新型无机/有机光电变色材料的设计及基础研究

陈朝晖

指导教师 姚建年 研究员
中国科学院感光化学研究所
北京德胜门外北沙滩大屯路
甲3号, 100101

申请学位级别 博士 学科专业名称 物理化学
论文提交日期 2000/06/18 论文答辩日期 2000/06/27
学位授予单位名称 中国科学院感光化学研究所
答辩委员会主席 _____
评阅人 _____

2000年6月18日

分类号_____密级_____
UDC_____编号 B978004418

中国科学院
博士学位研究生学位论文

新型无机/有机光电变色材料的设计及基础研究

陈朝晖

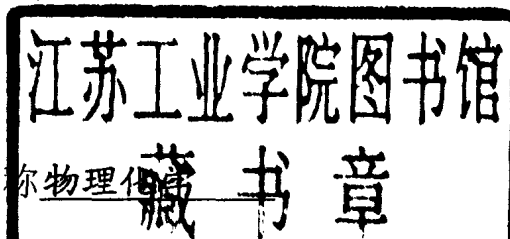
指导教师 姚建年 研究员
中国科学院感光化学研究所
北京德胜门外北沙滩大屯路
甲 3 号, 100101

申请学位级别 博士 学科专业名称 物理化学
论文提交日期 2000/06/18 论文答辩日期 2000/06/27
学位授予单位名称 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席_____

评阅人_____

2000 年 6 月 18 日



0604/22

**Design and Fundamental Research of Novel
Inorganic/Organic Photo-electrochromic Materials**

Chen Zhao-hui (Physical Chemistry)

Directed by

Professor Jian-nian Yao

This dissertation is submitted to apply for a Ph. D. degree, which was carried out in the Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. All the work was completed in 3 years from September 1997 to July 2000.

June 2000

摘 要

随着二十一世纪“光子时代”的到来，有关光子与电子耦合行为及其诱导的物理、化学和生物过程，以及衍生出的高新技术已成为国际上的研究热点。近年来纳米科学、材料科学、微电子科学以及超分子科学等学科的不断交叉发展和积累，为新型无机光电变色材料的研究提供了坚实的理论准备。本论文着眼于这股历史发展的潮流，利用纳米科学和超分子科学技术对传统的无机变色材料进行了优化，并用吸收光谱、拉曼光谱、红外光谱以及多种 X-射线技术对优化后的材料进行了创新性的研究。首次获得了具有优良的光致变色特性的无机/有机纳米组分薄膜材料，并在变色性能、结构分析和机理研究方面作出了开创性工作，具体成果如下：

1. 用分子沉积膜法首次构建了一系列具有光致变色特性的无机/有机自组装多层膜。所制得的自组装多层膜表现出良好的超晶格结构和光致变色性能。分析结果表明分子沉积膜法可以用不同的头基和结构的有机分子对沉积过程进行调控，层间距、分子排布以及变色性能均可以人为调控；单分散的无机前体分子受相反电荷的基底的影响以不同聚集态形式沉积，因而改变薄膜的结构；薄膜内的无机组分不仅在自组装过程中充当重要角色，更在变色性能上起着变色中心的作用，无机组分中金属离子的光诱导还原及其氧化是光致变色的根本原因；有机分子通过改变吸附的无机组分的聚集态，结构，复合方式以及光致变色产物的稳定性而达到调控无机/有机自组装多层膜的变色性能的目的。

2. 首先利用 EXAFS 技术结合 IR 技术对 $\text{PMo}_{12}/1,10\text{-DAD}$ 自组装多

层膜的光致变色过程进行了研究。此自组装多层膜构建后，形成了具有网络化的无机层结构。当其发生光致变色反应时，无机网络受到削弱，并向纯的 PMo_{12} 结构方向可逆的变化。但当长时间光照时，无机网络是发生不可逆的变化，原始的复合结构被破坏，伴随的是自组装多层膜光致变色性能的减弱乃至消失。

3. 用超分子模板法构建了一系列的 Cn-Mo 复合薄膜，用元素分析、TGA、IR、Raman、XRD、ESR、XPS、EXAFS、AFM、闪光光解和电化学分析等技术对复合薄膜的制备条件、组分、结构、分子排布、变色性能和变色机理进行了一系列的研究和探讨。结果说明用超分子模板法能有效的构建具有良好长程有序性的超晶格薄膜材料，并且利用有机分子对薄膜的变色性能进行有效调控和优化。Cn-Mo 复合薄膜的光致变色可逆性、可逆疲劳和响应速度等特性相比较传统方法制备的无定形 MoO_3 来说有明显的改善。

4. 对 Cn-Mo 复合薄膜光致变色前后的拉曼光谱变化与局域结构畸变的关系，构建自组装多层膜的一些问题以及自组装多层膜结构模拟都进行了尝试性探讨并给出了一定的合理性解释。

Abstract

The "Photon era" of the 21st century is coming, and the research on the behavior of the interaction between photon and electron, its inducing physical, chemical and biological processes and its deriving high-techniques, have become the front area in the world. In the last decade, nanometer science, material science, microelectronics and supramolecular science have been rapidly developed, so they can provide essential prerequisite for the study of novel inorganic photo- or/and electrochromic materials. Just stimulated by the background of times, this dissertation originated from the immortal activity of material science and information science, focused on the investigation of novel photochromic materials constructed by supramolecular chemistry methods. In this work, various techniques such as UV-visible, Raman, IR, XPS, EXAFS and so on have been involved. It is the first example to construct photochromic inorganic/organic nanocomposited materials and this creative work lied in the modification in the structure and properties of these materials. All the results are summarized as follows:

1. The author first reported the fabrication of a series of inorganic/organic self-assembled multilayers films with fine superlattice structure and photochromic properties. The results showed the molecular deposition (MD) method is suitable to modify the growth process, d-spacing, arrangement of molecule and the photochromic properties of the MD films by applying various molecule. The dispersed inorganic precursor were deposited in different assembled formation depending on the oppositely charge density of the substrate, so that the resulted films have various

structure. The inorganic component not only plays an important role in the self-assembly process, but also is the chromic center of the materials. The photoinduced reduction and oxidation of metal ions in the films is the basic reason of photochromism. The organic molecules change the assembly-state and the formation of the inorganic/organic complex interaction, also the stable of the photo-induced charge-transfer complex compounds, so that to modify the photochromic properties of the films.

2. The author first studies the photochromic process of the $\text{PMo}_{12}/1,10\text{-DAD}$ self-assembled multilayers films by applied EXAFS technique and IR spectra. After the fabrication, there formed inorganic network structure in the self-assembled films. When the film was irradiated by UV light, the photochromic reaction occurs. At the same time, the network structure was reversibly weakened and somehow changes to that of purify PMo_{12} . However, after long time UV irradiation, the structure of the complex material was irreversibly destroyed accompanying with the photochromic properties disappearance.

3. We have synthesized a series of Cn-Mo composite films by using supramolecular template method. The formation condition, component, structure, molecular arrangement, photochromic properties and mechanism of the composite films have been studied by element analysis, TGA, IR, Raman, XRD, XPS, EXAFS, AFM, flash-photolysis and electrochemical analysis techniques. The results show that supramolecular template method is effective to construct superlattice films with fine long-range order structure, also to modify the photochromic properties of these films. The photochromic

reversibility, coloration-decoloration stability and response rate of these composite materials are better than that of common amorphous MoO_3 films.

4. The author studied the relationship between the change of Raman spectra and the disorder of structures, some problems revolved in the fabrication of the self-assembled films and spent more time on the structure of the films and got some suitable explain.

目 录

摘要.....	i
Abstract.....	iii
第一章 前言.....	1
1.1 文献综述.....	1
1.2 选题思路.....	29
第二章 分子沉积膜法构建新型光致变色体系.....	40
2.1 实验准备和材料制备.....	40
2.2 复合体系的构建和性能表征技术.....	44
2.3 成功的自组装无机/有机复合体系.....	49
第三章 超分子模板法构建无机/有机光致变色复合薄膜.....	96
3.1 实验部分.....	96
3.2 结果与讨论.....	98
第四章 认识与展望.....	127
4.1 对分子沉积膜的认识.....	127
4.2 对光致变色的认识.....	135
4.3 展望.....	136
作者简历.....	138
期刊论文, 会议论文和专利.....	139
致谢.....	142

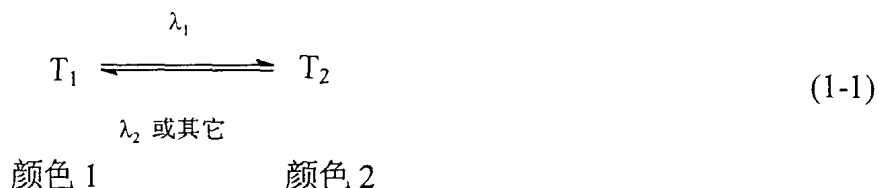
第一章 前言

1.1 文献综述

二十世纪的“微电子时代”就要过去，二十一世纪的“光子时代”即将到来，光子与电子的耦合行为及其诱发的物理、化学和生物过程，以及衍生出的高新技术将成为学术界和产业界最为关注的研究领域，而这些研究的发展都是以各种新材料的诞生为基础的。近年来随着纳米科学、材料科学、微电子科学以及超分子化学等学科的不断交叉和积累，新型无机光电变色材料的研究进入一个崭新的时期并显示出极大的应用前景。这些研究都属于多学科、交叉性的前沿科学，从基础到应用都处于初期研究开发阶段，进一步的研究不仅具有重要的基础理论意义，而且在信息记录、处理、显示等尖端应用领域可能导致重大突破，这将成为二十一世纪一个重要的关注热点。

1.1.1 无机光致变色材料

光致变色(Photochromism, PC)，指的是某物质在两种物理或化学状态之间的可逆变化，其中至少有一个方向的转变是由光辐射引起的^[1]。变化过程可用以下方程式表示：



其基本特征是：① T_1 , T_2 在一定条件下，都能稳定存在；② T_1 , T_2 的颜色视差显著不同；③ T_1 , T_2 之间的变化是可逆的。由于材料的这些特性，可以在显示材料、传感器以及装饰材料中得到重要的应用。要想达到实用化，还必须满足以下条件：(a) T_1 , T_2 要有足够的稳定性；(b) T_1 , T_2 有足够长的循环寿命；(c) 吸收带在可见光区；(d) T_1 , T_2 的响应速度快；(e) 灵敏度高；(f) 制备工艺简单，成本低廉。但到目前为止，完全满足上述条件的实用化材料还没有研制出来。

光致变色材料一般可分为无机光致变色材料和有机光致变色材料两大类。其中无机变色材料研究得最多的是过渡金属氧化物系列，主要有 MoO_3 ^[2-11], WO_3 ^[12-23], V_2O_5 ^[24-27], NiO ^[28-31], Rh_2O_3 ^[31], Nb_2O_5 ^[32, 33]等。另一类无机变色材料

是含有金属多酸或杂多酸类复合体系，如 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ， $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ， $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 等^[34]，因为变色中心为金属离子因而属于无机变色材料。而有机光致变色材料主要有俘精酸酐^[35]，螺吡喃^[36]等。下面就无机变色材料体系进行评述。

1.1.1.1 氧化物类变色材料

对于金属氧化物来说，基于晶格缺陷或杂质离子的光致变色现象已被解释为是由于在晶体的适合的晶格格位的电子俘获，而产生了电荷分离态的缘故^[37-40]。表 1-1 给出了有掺杂物的过渡金属氧化物的变色行为。

表 1-1 掺杂过渡金属氧化物的变色行为

主体金属氧化物	掺杂	UV 光诱导变色	曝光前的颜色
方钠石: $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaX$ (X=卤素)	卤素空位	深红	白
$LiNbO_3$	Fe, Mo	棕	浅黄
TiO_2	Fe_2O_3 或 $FeSO_4$	棕	白
$SrTiO_3$ 或 TiO_2	Fe, Mo	棕	白
WO_3 , MoO_3 , V_2O_5	氧空位	蓝	浅黄
$(AE)WO_4$ (AE=碱土金属)	Bi	紫, 绿, 粉红	白

方钠石，化学式为 $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaX$ (X=卤素)，被 UV (光致变色) 和电子束 (阴极着色) 照射后发生颜色变化，是由于电子 (变色中心) 被俘获在卤素空位^[41-55]。在卤素格位钠离子空位和 O^{2-} 离子掺杂都被认为是空穴俘获格位。将变色后的材料暴露于可见光或热，诱导变色被褪色，这是基于俘获的电子和空穴的复合。方钠石材料用固体 Na_2CO_3 ， Al_2O_3 ， SiO_2 ， $NaCl$ 和 Na_2SO_4 在空气中退火 (700-1050°C) 制得。所获得的方钠石材料的变色对比度，持续时间，光学擦写能力以及材料的颜色均依赖于内含的硫酸根自由基数目的多少而改变。组分 $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 1.2NaX \cdot 0.4Na_2SO_4$ 表示这些特性中最好的组合。此化合物的诱导吸收光谱的峰波长为 553 nm，而其热衰减时间室温为 30 min^[56]。

当 Mo (0.005%) 插入到 Fe (0.05%) 掺杂的 $LiNbO_3$ 中时，与 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的光可逆转换有关的光致变色行为发现在 450 nm 附近的吸收峰^[57-60]，此过程

被认为对控制全息存储敏感性有用途^[61-63]。

当少量的金属 (Fe, Ni, Cu, Cr, Co, Mn 和确定的稀土金属) 或其氧化物加入到 TiO_2 时, 如果掺杂离子吸附在金红石形式的 TiO_2 表面时^[64], 其就变为光致变色材料。当光照射时, 稳定的、低价的掺杂离子在 TiO_2 表面上被氧化为高的、有色价态^[65]。当避开光照时, 高价态形式的离子返回到低价态形式, 在 $<100^\circ\text{C}$ 时要花上从几分钟到几个星期的时间返回到初始状态。氧和潮湿环境的存在保证了此光解反应的进行。

当 Fe 和 Mo 掺杂的 SrTiO_3 或 TiO_2 化合物用 390-430 nm 区域的光照射时, 宽的可见吸收带的出现是由于形成了 Fe^{4+} 和 Mo^{5+} , 是电子由 Fe^{3+} 跃迁到 Mo^{6+} 造成的^[65-67]。此过程不是基于表面效应。在 300K, 光诱导着色态的热褪色可以发生。对于 Fe/Mo 掺杂的 SrTiO_3 需要几分钟, 而对于 Fe/Mo 掺杂的 TiO_2 则需要不到 1 秒钟的时间。

新蒸镀的 WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 膜, 其中金属氧化物以确定范围的氧缺陷相存在, 通过 UV 光照几个小时而变为深蓝色。着色膜可以消色, 在氧气氛中温度近 300°C 加热, 当膜被氧化, 它们不再进一步变色^[25]。

钙、锶、钡的钨酸盐和其固态溶液当掺杂有少量的铋 (Bi) 时暴露于 UV 光时显著变色。这些钨酸盐通过热消色或光褪色而恢复到原始的白色^[68]。钨酸盐的诱导着色强度依赖于成分和制备温度。当 Bi 含量高于 0.1 mol%, 制备温度高于 1250°C 时, 得到最强烈的变色效果。UV 诱导褪色速率在 230°C 时为 30 分钟, 而被可见光照射则更加快速。

1.1.1.2 MoO_3 和 WO_3 的光致变色

由于 MoO_3 和 WO_3 是众多变色体系中很有竞争能力的二种金属氧化物, 这里主要综述这两种化合物的光致变色。

通常情况下, MoO_3 是白色粉末, 属六方晶系; WO_3 是黄色粉末, 属单斜晶系。 MoO_3 和 WO_3 都是 n 型半导体, 禁带宽度 E_g 分别是 3.15 eV^[69]和 3.25 eV^[70]。一般情况下, 只有在 E_g 能量以上的光辐射才能诱导光致变色反应。

在真空室中, 用汞灯发出的 253.7 nm 的紫外光照射 MoO_3 和 WO_3 晶体, 二者都能变成蓝色。XPS^[71]研究表明显色物质中存在低价态的钼和钨。当 MoO_3 在氢气气氛中光照时, 会生成含 +4, +5, +6 价态的蓝色物质; 若反应气氛中加入汞蒸汽, 生成的 Mo^{4+} 会更多。对于 WO_3 体系, 在氢气和 Hg/H_2 气氛中, 与

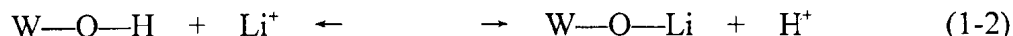
纯真空中光致变色没有什么区别。需要指出的是,光照前的 MoO_3 和 WO_3 不是完全化学计量比的化合物,而是有一定的氧缺陷。研究发现把 MoO_3 和 WO_3 制备成非晶薄膜时,其变色效率、变色深度和响应速度都有大幅度提高。

非晶(或无定形)薄膜的制备方法有许多,一般分为物理方法和化学方法。物理方法包括真空蒸镀法^[3, 11, 15, 19, 72],电子束蒸发法^[73, 74]等;化学方法包括化学气相沉积法^[75, 76],溶胶—凝胶法^[77],反应性射频溅射法^[78],电解沉积法^[7, 79, 80],旋转涂布法^[81]和离子交换法^[82]等。各种制备方法的条件和原料不同,得到薄膜的微结构和状态也各不相同,其变色性能也有所不同。

不同方法制备的非晶态薄膜,其微观结构不同于微晶粉末。人们对薄膜的微结构进行了研究^[83-85],企图找到一个能代表所有薄膜的通用结构表达式。但直到现在,对薄膜的微结构也没有完全弄清楚,更谈不上找一个通用的结构表达式。尽管如此,人们已建立了几种模型来描述非晶态 MoO_3 和 WO_3 薄膜的结构。Shiojiri^[83]等人从电子显微镜数据分析,认为无定形 WO_3 ($\alpha\text{-WO}_3$) 是由许多微晶组成的,而微晶的排列方式与粉末晶体中是一样的。Arnoldssen^[84]通过测定薄膜的溶解行为,认为 $\alpha\text{-WO}_3$ 薄膜是一种类分子结构,以三聚体 W_3O_9 为基本组成单元,彼此之间以微弱的水桥,氢键和范德华力结合。XRD (X-射线衍射)^[86]结果认为蒸镀的 WO_3 薄膜是以 WO_6 八面体共角连接方式组成的无序网络结构。

由于蒸镀薄膜时,处在高真空条件下,氧的分压很小, MoO_3 和 WO_3 在高温受热时很容易失氧,形成非化学计量的缺氧化合物^[2, 87, 88],如 MoO_{3-x} 或 WO_{3-x} 。 x 一般在 0 ~ 0.3 之间。而且真空室中不能保证绝对无水,或者在薄膜样品从真空室中取出暴露在大气中时,难免也会有一些水吸附在薄膜的表面和内部。有人建议将薄膜的结构表示为 $\text{MoO}_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MoO}_{3-x} \cdot (\text{OH})_x$ 。当空气中湿度不同时,薄膜中的含水量也不相同。有研究表明^[14],薄膜中每个 WO_3 含有 1.74 个水分子。薄膜中的水分子有两种存在形态,一是化学吸附水,以化学键合作用与 MoO_3 或 WO_3 结合在一起,较难失去;一是物理吸附水,一般在微颗粒之间的交界处,与薄膜结合得较弱。Zeller 和 Beyzler^[86]通过差热分析,在 150 ~ 370°C 之间发现两个解吸峰,根据羟基伸缩振动的强弱变化可以监测膜中水的变化^[21]。当薄膜在 150°C 退火 1 小时后,OH 强度减少 47%,而在 300°C 退火 1 小时后,OH 强度减少 85%。这样可以粗略计算出化学吸附和物理吸附水的比例

为 1:1。如果将薄膜在含 1 mol/L LiClO_4 的溶液中浸泡 10 天, 会发生如下的离子交换^[89]:



离子交换后的薄膜, 其光致变色性能与交换前几乎没有什么区别。可以认为化学结构水对光致变色基本没有什么影响^[89, 90], 而物理结构水的减少会降低光致变色性能。这表明物理结构水参与了光致变色过程, 在光致变色过程中扮演了重要角色。其作用可以归纳为以下两种^[91]: ①是光致变色离子供应的源泉; ②是离子在膜中传输的桥梁。薄膜中存在 OH 和 H_2O 键, 使氢离子能在膜中迅速传递, 如图 1-1 所示。

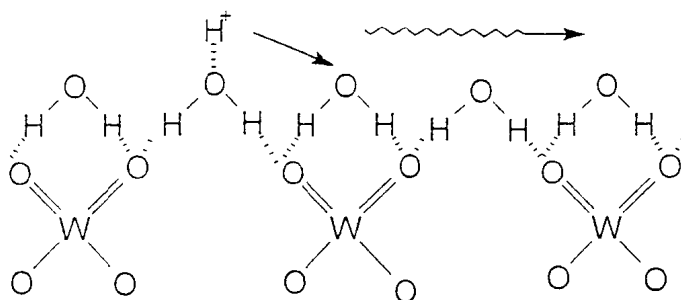
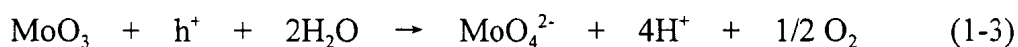


图 1-1 光致变色过程中氢离子在薄膜中的扩散模式

尽管如此, 薄膜中水的存在也有其不利的一面, 在光照的催化作用下会促进薄膜的光解^[91]:

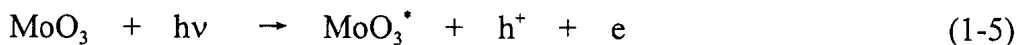


如前所述, 对薄膜的初始微结构还存在不同观点, 光致变色后的微观结构也并没有完全弄清楚, 即注入的氢离子处在什么位置, 引起薄膜骨架发生怎样的变化, 哪些键不变, 哪些价键被破坏重建。关于氢离子注入位置也存在不同的观点, 有人认为在颗粒交界的位置^[77], 有人认为在骨架的间隙^[78]。一个比较合理的解释是氢离子进入骨架的内部, 与 M—O 键结合。

上文以提到过 MoO_3 和 WO_3 均是 n 型半导体, 隙带宽分别为 3.15 eV 和 3.25 eV。因此, 通常情况下只有大于 E_g 的光辐射才能引起薄膜的变色行为。即激

励光源的波长必须小于 380 nm, 而要在信息显示和记录材料领域得到应用, 就必须与现行的激光器 (780 nm 的半导体激光器, 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 或 514/488 nm 的 Ar⁺激光器) 匹配。这种不兼容性无疑限制了其进一步的实际应用。在 1992 年, 这种局限性有了突破性进展。姚建年等^[6]在 “Nature” 杂志上首次报道了 MoO₃ 对可见光辐射性能产生变色响应, 从而使 MoO₃ 的变色响应波长移到了可见光区, 在其实用化道路上又迈出了重要的一步。

环境气氛对薄膜的变色性能有很大的影响作用。当环境中存在有质子型还原物质时, MoO₃ 和 WO₃ 的光致变色会大幅提高^[8, 81]。还原剂可以是甲醇、乙醇等。以 MoO₃ 为例, 反应历程可用下列方程式表示:



其增幅效果因醇类不同而异, 按乙醇 > 甲醇 > 丙醇递减。这是由于醇类的氧化还原电位都比较低, 光生空穴首先氧化吸附的醇类, 量子效率增加, 单位时间内产生的变色活性点多。从反应式 (1-5) 到 (1-8) 可见, 吸收一个光子可以生成两个电子/质子对。各种醇之间相比, 乙醇自由基的稳定性高于甲醇自由基, 而丙醇的空间位阻最大, 输运质子的速率低。结果, 乙醇的增幅效果最大, 丙醇最小。根据这种对醇类敏感的特性, MoO₃ 和 WO₃ 可以用作醇类传感器^[8]。

由于着色过程是在薄膜内部生成低价态的金属离子, 所以氧化性气氛的存在, 对薄膜的变色和保存是不利的。MoO₃ 褪色速度慢些, 7 周之内吸光度基本不变, 7 个月后, 吸光度会降低 0.1^[9]。但 WO₃ 在空气中很容易褪色。Bechinger^[19]详细研究了切断辐射光源后, WO₃ 薄膜在空气中颜色衰减的过程。得到了一条衰减曲线, 如图 1-2 所示。

$$\text{曲线可用方程式表示: } I_R = A_f \exp(-t_e/T_f) + A_s \exp(-t_e/T_s) \quad (1-9)$$

式 (1-9) 表明此消色过程是由两个过程 (一个快过程, 一个慢过程) 组成, 分别控制着褪色过程的初始和结尾部分。A_f 和 A_s 分别为快过程和慢过程的振幅, T_f 和 T_s 分别是快过程和慢过程的时间常数, t_e 是曝光时间。在辐射时间 t_e 从 20 秒变化到 250 秒时, T_f 和 T_s 基本保持恒定, T_f = 18 s, T_s = 250 s。而

A_f 和 A_s 随着 t_c 的变化而发生相应变化。 $t_c > 20$ s 时, A_f 基本恒定, A_s 仍然随之增加。这预示着 WO_3 的消色过程在不同的阶段受控于不同的消色机制。 MoO_3 和 WO_3 薄膜的着色稳定性的巨大差异的原因, 目前还不清楚。

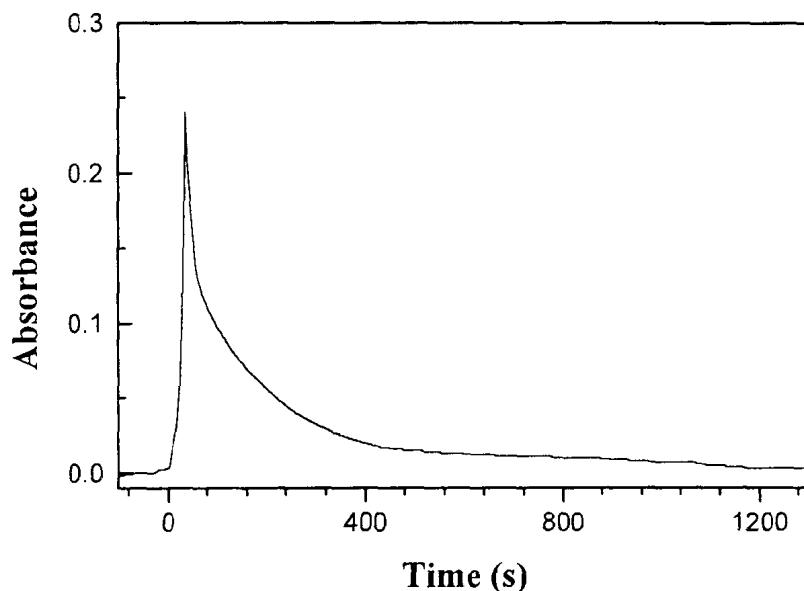


图 1-2 WO_3 薄膜在空气中的褪色过程

单纯的 MoO_3 或 WO_3 薄膜的寿命有限, 或变色效率较低, 也容易被电解质或外界环境中的化学物质破坏, 有时必须进行必要的表面修饰或保护。如 MoO_3 - WO_3 混和薄膜^[9]的光致变色效率比单纯的 MoO_3 和 WO_3 薄膜高。 MoO_3 含量为 8% 时, 变色响应最大, 分别是 WO_3 的 1.5 倍, 是 MoO_3 的 2.7 倍。如果在薄膜表面蒸镀覆盖一层 Au 或 Pt 时, MoO_3 或 WO_3 薄膜的紫外和可见光变色效率将有明显的提高^[92]。

1.1.1.3 变色机理

为了更清楚地认识光致变色的本质, 人们一开始就对变色机理进行了探索并建立了几个典型的模型。第一个变色机理是 S. K. Deb 于 1972 年提出的^[70], 他认为存在氧缺陷, 在光照时, 导带中的电子被氧缺陷俘获, 形成了 F 色心结构。

现在被广泛接受的变色机理是 1975 年由 Fanghan 提出的双电荷注入/抽出模型^[93]。着色是基于带间的电子跃迁。这个模型最初是在 WO_3 的电致变色研

